

PCT/DEUS / 00968
BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

REC'D 23 JUN 2003

WIPO

PCT

Rec'd PCT/PTO 23 SEP 2004



10/508881

#2

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen:

102 40 953.6

Anmeldetag:

02. September 2002

Anmelder/Inhaber:

Viessmann Werke GmbH & Co,
Allendorf, Eder/DE; Süd-Chemie AG,
München/DE.

Erstanmelder: Viessmann Werke GmbH & Co,
Allendorf, Eder/DE

Bezeichnung:

Apparat zur Erzeugung von Wasserstoff

IPC:

C 01 B 3/32

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 10. April 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

[Signature]

Eber

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Apparat zur Erzeugung von Wasserstoff

Die Erfindung betrifft einen Apparat zur Erzeugung von Wasserstoff gemäß dem Oberbegriff des Anspruchs 1.

Ein gattungsgemäßer Apparat ist beispielsweise aus der (noch nicht veröffentlichten) DE 102 13 326.3 bekannt. Mit diesem Apparat wird Wasserstoff vorzugsweise zum Betrieb einer Polymermembran-Brennstoffzelle erzeugt, wobei das gesamte Gaserzeugungs- und Brennstoffzellensystem als Hausenergieversorgungsanlage zur Erzeugung von Strom und Wärme einsetzbar ist.

Bei diesem Apparat weist die mindestens eine dem Reformer nachgeschaltete Katalysatorstufe eine im wesentlichen hohlzylindrisch ausgebildete Form auf, was den Vorteil hat, dass die radiale Temperaturverteilung wesentlich gleichmäßiger als bei einer zylindrischen Katalysatorstufe ausgebildet ist. Die Temperaturverteilung ist dabei deshalb für den Reformprozess von besonderer Bedeutung, da sie unmittelbaren Einfluss auf die Gleichgewichtsreaktion bei der Umwandlung von Kohlendioxid in Kohlenmonoxid hat. Betrachtet man beispielsweise eine üblicherweise verwendete zylindrische Shiftstufe, so führen die radialbezogen unterschiedlichen Temperaturen zu unterschiedlichen Kohlenmonoxid-Anteilen im Produktgas, was, da der Einsatz der Katalysatorstufen ja auf einen möglichst geringen Kohlenmonoxidanteil im Produktgas abzielt, keine optimalen Ergebnisse zur Folge hat.

Mit dem Einsatz der hohlzylindrisch ausgebildeten Katalysatorstufe nach der DE 102 13 326.3 ist das Problem der radial

ungleichmäßigen Temperaturverteilung im wesentlichen gelöst. Als problematisch hat sich darüber hinaus aber auch noch herausgestellt, dass innerhalb der Katalysatorstufe in axialer Richtung aufgrund der exothermen Reaktion bei der Umwandlung von Kohlendioxid in Kohlenmonoxid ebenfalls eine Verungleichmäßigung des Temperaturprofils und damit eine Verschlechterung der Gasqualität resultiert.

Der Erfindung liegt demgemäß die Aufgabe zugrunde, bei einem Apparat der eingangs genannten Art durch möglichst einfache technische Mittel, eine Vergleichmäßigung des Temperaturprofils in axialer Richtung der Katalysatorstufe zu realisieren.

Diese Aufgabe ist mit einem Apparat der eingangs genannten Art durch die im Kennzeichen des Anspruchs 1 genannten Merkmale gelöst.

Nach der Erfindung ist also vorgesehen, die mindestens eine Shiftstufe mit einem Umschließungsgehäuse zu versehen, durch das ein Kühlmedium gefördert wird, um die bei der Umwandlung von Kohlendioxid in Kohlenmonoxid entstehende Wärme abzutransportieren. Wie später noch ausführlich beschrieben wird, bilden also einerseits die Oberfläche des Shiftstufenkatalysators (bzw. eine entsprechende Ummantelung) und andererseits die Wand des Umschließungsgehäuses die Flankierungen des erfindungsgemäßen Kühlkanals, der gleichzeitig noch den Vorteil mit sich bringt, dass die in der Shiftstufe anfallende Wärme gezielt abgeführt werden kann und nicht nutzlos an die Umgebung des Apparats abgegeben wird. Aufgrund der Außenmantelkühlung ergibt sich eine erhebliche Vergleichmäßigung des axialen Temperaturprofils, d. h. durch die Kombination aus Außenmantelkühlung und Ausbildung des Katalysators als Hohlzylinder wird

an jeder Stelle der Shiftstufe im gleichen Maße Kohlendioxid in Kohlenmonoxid umgewandelt.

Nach einer vorteilhaften Weiterbildung ist vorgesehen, dass das Strömungsführungsgehäuse Zu- und Abfuhranschlüsse für das Kühlmedium aufweist und wahlweise im Gleich- oder Gegenstrom zur Durchströmungsrichtung innerhalb der Katalysatorstufe durchströmbar ausgebildet ist. Ist dabei auf der Reaktionsseite am Katalysatoreintritt mit einer starken Wärmeentwicklung zu rechnen, begünstigt ein Gleichstrombetrieb auf Grund des grösseren thermodynamischen Temperaturabstandes der beteiligten Medien die Kühlwirkung und somit einen Betrieb in Richtung Isometrie, d. h. hin zu einer gleichmäßigen Temperaturverteilung in der Shiftstufe. Entsprechendes gilt für den umgekehrten Fall des Gegenstroms.

Ferner ist, was noch näher beschrieben wird, vorgesehen, dass wahlweise zum Vorheizen des dem Reformer zugeführten Wassers und/oder Kohlenwasserstoffgas diese bzw. dieses als Kühlmedium dem Strömungsführungsgehäuse zuführbar ist bzw. sind, wozu das Strömungsführungsgehäuse vorzugsweise abfuhranschlussseitig hydraulisch mit dem Edukteingang des Reformers verbunden ist.

Eine andere vorteilhafte Weiterbildung des erfindungsgemäßen Apparats besteht darin, dass wahlweise an den Zu- und/oder Abfuhranschlüssen des Strömungsführungsgehäuses ein Regelventil zur Massenstromeinstellung des Kühlmediums vorgesehen ist. Zusammen mit einem nach der mindestens einen Katalysatorstufe im Strömungsweg des Wasserstoffs und der übrigen Reformer-Produkte angeordneten Temperatursensor und einer übergeordneten Regeleinrichtung ist eine an der Katalysatorstufenaustrittstemperatur orientierte Massenstromeinstellung des Kühlmediums,

das, wie gesagt, auch aus den Reformer-Edukten gebildet sein kann, möglich.

Andere vorteilhafte Weiterbildungen ergeben sich aus den abhängigen Ansprüchen.

Der erfindungsgemäße Apparat sowie seine vorteilhaften Weiterbildungen gemäß der abhängigen Ansprüche werden nachfolgend anhand der zeichnerischen Darstellung eines Ausführungsbeispiels näher erläutert.

Es zeigt schematisch

- Fig. 1 im Schnitt den erfindungsgemäßen Apparat mit einem Strömungsführungsgehäuse zur Außenmantelkühlung der Schichtstufen; und
- Fig. 2 einen Schnitt durch den Apparat gemäß Fig. 1 entlang der Linie A-A.

In Fig. 1 ist der erfindungsgemäße Apparat zur Erzeugung von Wasserstoff in einem Längsschnitt dargestellt. Dieser Apparat umfasst einen Reformer 1 zur Umwandlung von Kohlenwasserstoffgas (vorzugsweise Erdgas) und Wasser in Wasserstoff und weitere Reformer-Produkte wie Kohlendioxid und Kohlenmonoxid. Beim dargestellten Ausführungsbeispiel ist der Reformer 1 als hohlzylindrischer Körper ausgebildet, in dessen freiem Zentrum ein Gasbrenner (vorzugsweise ein sogenannter Strahlungsbrenner) 10 zur Erzeugung der für die Reformierung erforderlichen Wärme angeordnet ist. Dem Reformer 1 ist zur Verringerung des Kohlenmonoxidanteils eine (es könnten auch mehrere sein - Hochtemperatur- und Niedertemperaturshiftstufe, sowie SeO_x - oder Methanisierungsstufe) hohlzylindrisch ausgebildete Katalysatorstufe 2 nachgeschaltet. Unter "hohlzylindrisch" sind dabei

natürlich auch beispielsweise mehreckige Hohlkörper zu verstehen, die zur Gewährleistung eines gleichmäßigen Temperaturprofils entsprechend dünnwandig ausgebildet sind. Die Wasserstofferzeugung geschieht somit gemäß folgender Schritte: Zunächst wird dem Reformer Kohlenwasserstoffgas und Wasserdampf zugeführt und dort mit Hilfe der Wärme des Gasbrenners (Temperatur etwa 800°C) in Wasserstoff, Kohlendioxid und Kohlenmonoxid umgewandelt. Am Reformerausgang wird das Produktgas mittels eines dort angeordneten Wärmetauschers 13 auf eine für den katalytischen Prozess zur Reduzierung des Kohlenmonoxidanteils geeignete Temperatur abgekühlt. In der Katalysatorstufe 2 erfolgt anschließend die Umwandlung des Kohlendioxids in Kohlenmonoxid bei einem Temperaturniveau von etwa 250°C bis 300°C . Nach der Shiftstufe, der, wie erwähnt, je nach erforderlicher Reinheit des Produktgases auch weitere, eventuell ebenfalls hohlzylindrische Stufen, wie zum Beispiel Methanisierungs- oder SeIOx -Stufe nachgeschaltet sein können, gelangt das im wesentlichen kohlenmonoxidfreie Gas über die Produktgasleitung 12 zur Brennstoffzelle.

Für den erfindungsgemäße Apparat ist nun zur Vergleichmäßigung des axialen Temperaturprofils innerhalb der Katalysatorstufe 2 wesentlich, dass ein diese von aussen umschließendes Strömungsführungsgehäuse 3 für ein Kühlmedium zur Kühlung der Katalysatorstufe 2 vorgesehen ist. Wie insbesondere aus Fig. 2 ersichtlich, ist beim dargestellten Ausführungsbeispiel dieses Strömungsführungsgehäuse 3 gewissermassen wie ein die Katalysatorstufe 2 umschließender, zylindrischer Mantel ausgebildet, der einen vom Kühlmedium durchströmten, konzentrischen Ringspalt begrenzt. Selbstverständlich sind aber auch andere Gestaltungen des Gehäuses realisierbar: wesentlich ist, dass eine ausreichende Wärmeabfuhr von der äusseren Peripherie der Katalysatorstufe gewährleistet ist. Hierzu ist beispielsweise

sogar eine die Katalysatorstufe umschließende Rohrwendel geeignet, die allgemein ausgedrückt, auch nichts anderes als das beanspruchte Strömungsführungsgehäuse 3 ist.

Wie weiterhin in Fig. 1 dargestellt, ist bei dieser bevorzugten Ausführungsform vorgesehen, dass das Strömungsführungsgehäuse 3 Zu- 4 und Abfuhranschlüsse 5 für das Kühlmedium aufweist und vom Kühlmittel im Gegenstrom zur Durchströmungsrichtung innerhalb der Katalysatorstufe 2 durchströmbar ausgebildet ist. Als Kühlmedium wird dabei vorzugsweise das für den Reformierprozess ohnehin erforderlich Wasser verwendet, das aufgrund des erfindungsgemäßen Strömungsführungsgehäuses 3 vorteilhaft gleich vorgeheizt zum Reformiereingang gelangt. Bei Bedarf kann aber auch das für den Reformierprozess erforderliche Kohlenwasserstoffgas zusammen mit dem Wasser über den Zufuhranschluss 4 dem Strömungsführungsgehäuse 3 zugeführt und dort vorgeheizt werden.

Zur Massenstromeinstellung des Kühlmediums ist beim dargestellten Ausführungsbeispiel vorzugsweise am Zufuhranschluss 4 ein Regelventil 6 vorgesehen, das über eine Leitung mit einer übergeordneten Regeleinrichtung 8 in Verbindung steht. Gleichzeitig ist vorzugsweise nach der Katalysatorstufe 2 im Strömungsweg des Wasserstoffs und der übrigen Reformier-Produkte ein Temperatursensor 7 angeordnet ist, der seinerseits zur Massenstromeinstellung des Kühlmediums über die übergeordnete Regeleinrichtung 8 mit dem Regelventil 6 verbunden ist. Auf diese Weise kann also in Abhängigkeit von der Produktgasaustrittstemperatur die Kühlleistung an der Mantelfläche der Katalysatorstufe 2 in gewissen Grenzen variiert werden.

Schließlich ist vorteilhaft vorgesehen, dass im Innern der hohlzylindrisch ausgebildeten Katalysatorstufe 2 ein weiterer

Kühlmediumkanal 9 angeordnet ist, der vorzugs- und wahlweise vom Wasser und/oder vom Kohlenwasserstoffgas durchströmbar ist. Die Zuführung des Kühlmediums erfolgt dabei über die Anschlussleitung 11; die Abfuhrleitung ist, da ohne weiteres vorstellbar, nicht dargestellt.

Bezugszeichenliste

- 1 Reformer
- 2 Katalysatorstufe
- 3 Strömungsführungsgehäuse
- 4 Zufuhranschluss
- 5 Abfuhranschluss
- 6 Regelventil
- 7 Temperatursensor
- 8 Regeleinrichtung
- 9 Kühlmediumkanal
- 10 Gasbrenner
- 11 Anschlussleitung
- 12 Produktgas
- 13 Wärmetauscher

Patentansprüche

1. Apparat zur Erzeugung von Wasserstoff, umfassend einen Reformer (1) zur Umwandlung von Kohlenwasserstoffgas und Wasser in Wasserstoff und weitere Reformer-Produkte wie Kohlendioxid und Kohlenmonoxid, wobei dem Reformer (1) zur Verringerung des Kohlenmonoxidanteils mindestens eine hohlzylindrisch ausgebildete Katalysatorstufe (2) nachgeschaltet ist,
dadurch gekennzeichnet,
dass ein die Katalysatorstufe (2) von aussen umschließendes Strömungsführungsgehäuse (3) für ein Kühlmedium zur Kühlung der Katalysatorstufe (2) vorgesehen ist.
2. Apparat nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
dass das Strömungsführungsgehäuse (3) Zu- (4) und Abfuhranschlüsse (5) für das Kühlmedium aufweist und wahlweise im Gleich- oder Gegenstrom zur Durchströmungsrichtung innerhalb der Katalysatorstufe (2) durchströmbar ausgebildet ist.
3. Apparat nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet,
dass zum Vorheizen des dem Reformer (1) zugeführten Wassers dieses als Kühlmedium dem Strömungsführungsgehäuse (3) zuführbar ist.

4. Apparat nach einem der Ansprüche 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet,
dass zum Vorheizen des dem Reformer (1) zugeführten Kohlenwasserstoffgases dieses als Kühlmedium dem Strömungsführungsgehäuse (3) zuführbar ist.
5. Apparat nach einem der Ansprüche 2 bis 4,
dadurch gekennzeichnet,
dass das Strömungsführungsgehäuse (3) abfuhranschlusseitig hydraulisch mit dem Reformer (1) edukteingangsseitig verbunden ist.
6. Apparat nach einem der Ansprüche 2 bis 5,
dadurch gekennzeichnet,
dass wahlweise an den Zu- (4) und/oder Abfuhranschlüssen (5) des Strömungsführungsgehäuses (3) ein Regelventil (6) zur Massenstromeinstellung des Kühlmediums vorgesehen ist.
7. Apparat nach Anspruch 6,
dadurch gekennzeichnet,
dass nach der mindestens einen Katalysatorstufe (2) im Strömungsweg des Wasserstoffs und der übrigen Reformer-Produkte ein Temperatursensor (7) angeordnet ist, der zur Massenstromeinstellung des Kühlmediums über eine übergeordnete Regeleinrichtung (8) mit dem Regelventil (6) verbunden ist.
8. Apparat nach einem der Ansprüche 1 bis 7,
dadurch gekennzeichnet,
dass im Innern der hohlzylindrisch ausgebildeten Katalysatorstufe (2) ein weiterer Kühlmediumkanal (9) angeordnet ist, der vorzugs- und wahlweise vom Wasser und/oder vom Kohlenwasserstoffgas durchströmbar ist.

Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft einen Apparat zur Erzeugung von Wasserstoff, umfassend einen Reformer (1) zur Umwandlung von Kohlenwasserstoffgas und Wasser in Wasserstoff und weitere Reformer-Produkte wie Kohlendioxid und Kohlenmonoxid, wobei dem Reformer (1) zur Verringerung des Kohlenmonoxidanteils mindestens eine hohlzylindrisch ausgebildete Katalysatorstufe (2) nachgeschaltet ist. Nach der Erfindung ist vorgesehen, dass ein die Katalysatorstufe (2) von aussen umschließendes Strömungsführungsgehäuse (3) für ein Kühlmedium zur Kühlung der Katalysatorstufe (2) vorgesehen ist.

(Fig. 1)

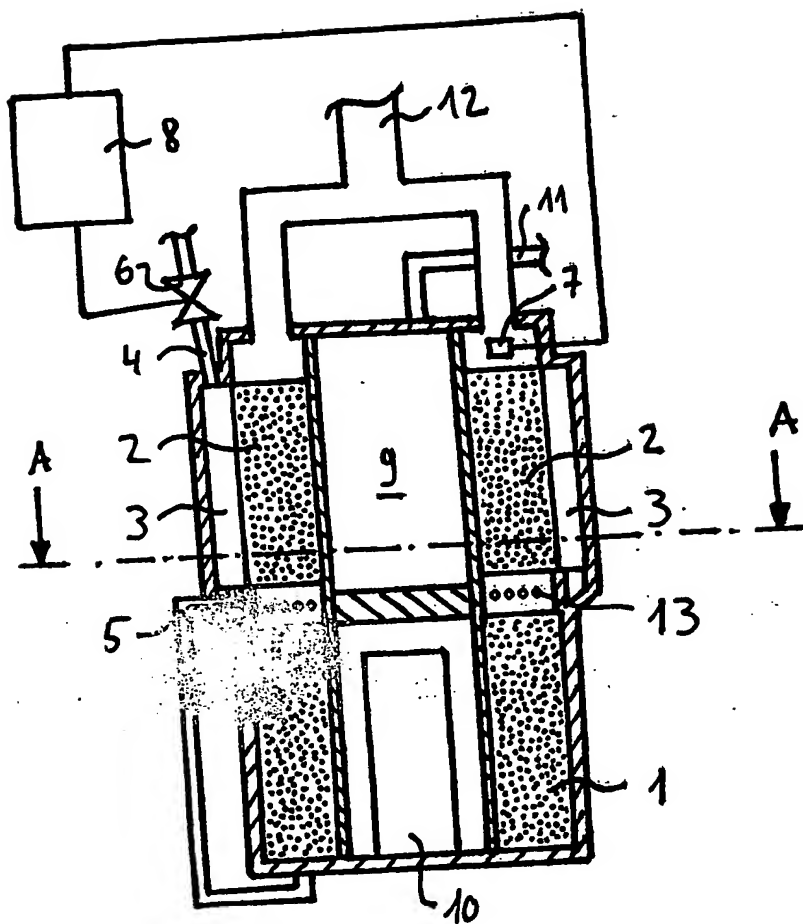


Fig. 1

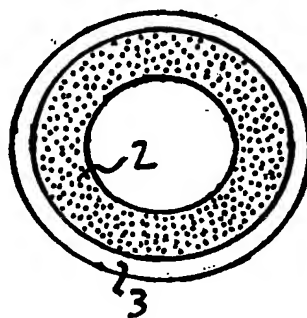


Fig. 2